

23. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

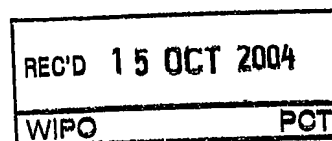
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 8 0 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 8 0 3 9]

出 願 人 東 陶 機 器 株 式 会 社
Applicant(s):

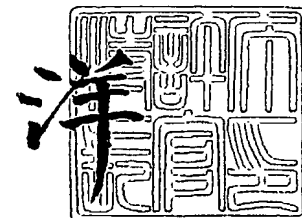


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 K1030726
【提出日】 平成15年 8月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社
 内
 【氏名】 樋渡 研一
【特許出願人】
 【識別番号】 000010087
 【氏名又は名称】 東陶機器株式会社
 【代表者】 木瀬 照雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 017640
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体と、該表面に形成された電解質膜と、前記電解質膜表面に燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質膜はスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなる層からなり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記電解質膜の燃料極側表面のマンガン成分の含有量が0.3～4重量%であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

前記電解質膜における燃料極側の膜表面におけるマンガン成分の含有量が0.9～2.5重量%であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

前記電解質膜の厚みが、 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

前記電解質膜が、空気極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層と、燃料極側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層の2層から構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】

前記電解質膜が、空気極側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層と、燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の2層から構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】

前記電解質膜が、空気極側と燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層からなり、イットリウムを固溶させたジルコニアからなる層が空気極側と燃料極側の前記スカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の間に構成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 7】

前記スカンジウムを固溶させたジルコニアにおけるスカンジウムの固溶量は、3～12mol%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 8】

前記スカンジウムを固溶させたジルコニアには、さらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 および Bi_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が固溶され、該酸化物が合計5mol%以下固溶されていることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 9】

前記イットリウムを固溶させたジルコニアにおけるイットリウムの固溶量は、3～12mol%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 10】

前記空気極の支持体と前記電解質膜の間には、 $(\text{La}, \text{A})(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$ （但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか）で表されるランタンマンガンナイトと、スカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層で連通した開気孔を有する空気側電極反応層が設けられていることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 11】

前記空気極の支持体は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ （但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ ）で表されるランタンマンガンナイトからなることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 12】

前記燃料極は、 NiO または Ni と、イットリウムを固溶させたジルコニアが均一に混合され

た層からなることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 1 3】

前記燃料極と前記電解質膜の間には、NiOまたはNiと、スカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体酸化物形燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。特に、サーマルサイクルを行っても電位が低下することなく、耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、スカンジウムを固溶させたジルコニア(以下、SSZと示す。)電解質膜の高温長時間における酸素イオン導電率安定性と高温強度安定性を向上させるために、4A族、5A族、7A族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の酸化物をSSZに対して0.01~5wt%含ませることが提案されている。また、膜表面の粒子における粒度分布については立方晶の場合、平均径 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、最大径 $4\sim 8\mu\text{m}$ が好ましく、正方晶の場合、平均径 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、最大径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ が好ましいとされている。(例えば、特許文献1参照。)しかし、少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体を備えた固体酸化物形燃料電池における電解質膜に対してSSZを採用した場合、4A族、5A族、7A族および4B族の酸化物が0.01~5wt%含まれ、粒度分布が上記範囲の電解質膜を作製すると電解質膜として必要とされるガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ を満たす電解質膜を得ることができないという課題があった。得られる電解質膜が不十分であるため、出力性能が低いだけでなく、サーマルサイクルによって空気極および/または燃料極との密着性が低下し、電位低下が生じるという課題があった。

【0003】

スカンジウムを固溶させたジルコニア(以下、SSZと示す。)電解質膜の高温長時間における酸素イオン導電率安定性と高温強度安定性を向上させるために、2A族、3A族、4A族、5A族、7A族、8A族、3B族および4B族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む複合酸化物をSSZに対して0.1~5wt%含ませることが提案されている。また、結晶粒径については立方晶の場合、平均径 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、最大径 $4\sim 8\mu\text{m}$ が好ましく、正方晶の場合、平均径 $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、最大径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ が好ましいとされている。(例えば、特許文献2参照。)しかし、少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体を備えた固体酸化物形燃料電池における電解質膜に対してSSZを採用した場合、4A族、5A族、7A族および4B族を含む複合酸化物が0.01~5wt%含まれ、粒度分布が上記範囲の電解質膜を作製すると電解質膜として必要とされるガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ を満たす電解質膜を得ることができないという課題があった。

【特許文献1】特開2003-22821号公報(第1-10頁)

【特許文献2】特開2003-22822号公報(第1-10頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明では、少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体上に形成された電解質膜を適正化させることで、耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することを目的とする。

【0005】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体と、該表面に形成された電解質膜と、前記電解質膜表面に燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質膜はスカンジ

ア、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなる層からなり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記電解質膜の燃料極側の膜表面のマンガン成分の含有量が0.3~4重量%であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池を提供する。

【0006】

本発明によれば、電解質膜の材料が、スカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなり、電解質膜の燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下とし、マンガン成分の含有量が0.3~4wt%とすることで耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0007】

この理由は、燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 未満であると焼結性が低く、サーマルサイクルによって燃料側の電極との密着性が低下するため、一方、97%径が $20\mu\text{m}$ より大きいと、電解質膜の粒界が少なくなり、アンカー効果が小さくなるためである。マンガン成分の含有量が0.3wt%未満であると電解質膜の焼結性が低下し、サーマルサイクルによって空気極あるいは燃料極との密着性が低下するため、一方、4wt%より大きいと電解質膜の焼結性が高くなり結晶粒径が大きくなるのでアンカー効果が小さくなるためである。

【0008】

ここで示すスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアとは、スカンジウムを固溶させたジルコニア（以下、SSZと示す。）、イットリアを固溶させたジルコニア（以下、YSZと示す。）、およびスカンジウムとイットリアを固溶させたジルコニア（以下、SSZ/YSZと示す。）を指す。また、スカンジウムとイットリアの2種類以外の他の組成が固溶されていても良い。例えば、スカンジウムとイットリアとセリアが固溶されたジルコニアなどもこれに該当する。

【0009】

ここで示す膜表面の粒子の粒度分布とは、以下のプラニメトリック法で求められた粒度分布である。まず、SEMで電解質膜表面の写真を撮り、この写真上で面積(A)の概知の円を描き、円内の粒子数 n_c と円周にかかった粒子数 n_i から(1)式によって単位面積あたりの粒子数 N_g を求める。

$$N_g = (n_c + 1/2n_i) / (A/m^2) \quad \dots(1)$$

ここで示す m は写真の倍率である。 $1/N_g$ が1個の粒子の占める面積であるから、膜表面の粒径は円相当径は $2/\sqrt{(\pi N_g)}$ 、正方形の一辺とすると $1/\sqrt{N_g}$ で得られる。

【0010】

ここで示す膜表面の粒度分布における3%径とは、プラニメトリック法で100個の結晶粒径を測定し、粒径の小さい順番から並べた際の3番目に相当する粒径を指し、97%径とは97番目に相当する粒径を指す。なお、焼結によって粒子同士が接合しているように見える場合でも粒界が観察されれば別個の粒子と見なして測定する。

【0011】

ここで示すマンガン成分の含有量は、島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザー E PMA-8705を用いた定量分析結果であり、以下の測定条件で行ったものである。この時のX線進入深さは約 $3\mu\text{m}$ であるので、本発明におけるマンガン成分含有量を測定する表面は最表面から約 $3\mu\text{m}$ までの深さである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: Mn K α 線 (2.103 Å)

【0012】

本発明の好ましい態様においては、燃料極側の膜表面におけるマンガン成分の含有量が0.9~2.5重量%である。

【0013】

燃料極側の膜表面におけるマンガン成分の含有量が0.9～2.5重量%とすることで耐久性能だけでなく、出力性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0014】

この理由は、この範囲の電解質膜のガス透過性が最も低く、ガスリークが小さいためである。

【0015】

ここで示す電解質膜のガス透過性は、電解質膜の片面とその反対側面の間に圧力差を設け、その間を透過するN₂ガスのガス透過量で評価された値を指す。電解質膜として好ましいガス透過量Qは、 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (より好ましくは $Q \leq 2.8 \times 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) である。

【0016】

本発明の好ましい態様においては、電解質膜の厚みが、10 μm～100 μmである。

【0017】

電解質膜の厚みを電解質膜の厚みが10 μm～100 μmとすることで耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0018】

この理由は、10 μm未満であると電解質のガス透過性が大きくなり発電時に電解質膜からのガスリークによって空気極および燃料極が徐々に劣化し長時間の安定性が低くなるため、一方、100 μmより厚いと電解質膜自身の膜抵抗が大きくなり、出力性能が低くなるためである。

【0019】

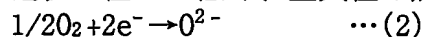
本発明の好ましい態様においては、電解質膜が、空気極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層と、燃料極側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層の2層から構成されている。

【0020】

空気極側に酸素イオン導電性の高いSSZからなる層を、燃料極側に焼結性の高いYSZからなる層を設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0021】

この理由は、空気極と電解質膜の間で起こる(1)式の反応が効率良く進むため出力性能が向上することと、焼結性に優れるYSZからなる層が積層されているので電解質膜のガス透過性が極めて低く、空気極や燃料極が発電時に劣化しないためである。



【0022】

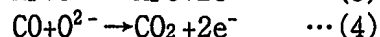
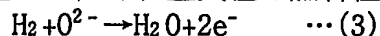
本発明の好ましい態様においては、電解質膜が、空気極側にイットリウムを固溶させたジルコニアからなる層と、燃料極側にスカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の2層から構成されている。

【0023】

空気極側に焼結性の高いYSZからなる層を、燃料極側に酸素イオン導電性の高いSSZからなる層を設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0024】

この理由は、燃料極と電解質膜の間で起こる(3)、(4)式の反応が効率良く進むため出力性能が向上することと、焼結性に優れるYSZが積層されているので電解質膜のガス透過性が極めて低く、空気極や燃料極が発電時に劣化しないためである。



【0025】

本発明の好ましい態様においては、電解質膜が、空気極側と燃料極側にスカンジウムを固溶

させたジルコニアからなる層からなり、イットリアを固溶させたジルコニアからなる層が空気極側と燃料極側の前記スカンジウムを固溶させたジルコニアからなる層の間に構成されている。

【0026】

空気極側と燃料極側にSSZからなる層を設け、中間にYSZからなる層を設けることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0027】

この理由は、空気極と電解質膜の間で起こる(2)式の反応と、燃料極と電解質膜の間で起こる(3)、(4)式の反応が効率良く進むため出力性能が向上することと、焼結性に優れるYSZが積層されているので電解質膜のガス透過性が極めて低く、空気極や燃料極が発電時に劣化しないためである。

【0028】

本発明の好ましい態様においては、スカンジウムを固溶させたジルコニアにおけるスカンジウムの固溶量は、3～12mol%である。

【0029】

スカンジウムの固溶量を3～12mol%とすることで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0030】

この理由は、スカンジウム固溶量が3mol%未満であると酸素イオン導電性が低くなることと結晶相の安定性が低下するため、一方、12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶が生成し酸素イオン導電性が低下することと、結晶相の安定性が低下し耐久性が低下するためである。

【0031】

本発明の好ましい態様においては、スカンジウムを固溶させたジルコニアには、さらにCeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃の希土類酸化物およびBi₂O₃から選ばれる少なくとも一種の酸化物が固溶され、該酸化物が合計5mol%以下固溶されている。

【0032】

本発明によれば、CeO₂、Sm₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃の希土類酸化物およびBi₂O₃の1種または2種以上の酸化を合計5mol%以下固溶することで出力性能および耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0033】

前記酸化物が5mol%以下含まれると好ましいのは酸素イオン導電性が高くなるか、材料の焼結性が向上するか少なくとも一方の効果が生じるためである。すなわち、酸素イオン導電性が向上すれば、出力性能が向上し、焼結性が向上すれば電解質膜のガス透過量が小さくなり、発電時に空気極および燃料極の劣化を抑制することができるためである。2種以上固溶させたものは酸素イオン導電性と焼結性の両方の効果が出る可能性があるのが好ましい。一方で5mol%より多く含むと、電解質膜に電子導電性が発現するなど出力性能が低下するためである。

【0034】

本発明の好ましい態様においては、イットリアを固溶させたジルコニアにおけるイットリアの固溶量は、3～12mol%である。

【0035】

イットリアの固溶量を3～12mol%とすることで耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0036】

この理由は、3mol%未満であると結晶相の安定性が低下するため、一方12mol%より多いと結晶相が立方晶の他に菱面体晶相が析出し結晶相の安定性が低下するためである。

【0037】

本発明の好ましい態様においては、空気極の支持体と前記電解質膜の間には、(La, A

) $(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか)で表されるランタンマンガナイトとスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層 (以下、 $\text{LaAMnNiO}_3/\text{SSZ}$ と示す。) で連通した開気孔を有する空気側電極反応層が設けられている。 La と A の比、 Mn と Ni の比は特に限定されない。

【0038】

空気極と電解質膜の間に $\text{LaAMnNiO}_3/\text{SSZ}$ からなり、連通した開気孔を有する空気側電極反応層を設けることで、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。なお、ここで示す均一とは共沈法で得られる原料レベルの均一性があれば十分である。

【0039】

この理由は、電子導電性の高い LaAMnNiO_3 と酸素イオン導電性の高い SSZ の混合体で連通した開気孔を有しているので空気極と電解質膜の間で起こる(2)式の反応を効率良く進めることができることと、空気極材料であるランタンマンガナイトと電解質材料である SSZ および YSZ との反応性を抑制することができるためである。

【0040】

本発明の好ましい態様においては、空気極の支持体は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトからなる。

【0041】

空気極の支持体を、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトからなるようにすることで出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0042】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するため、 $y < 0.97$ では反応性が高くなり空気側電極反応層の活性を低下させるため、 $y > 1$ ではジルコニアと反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で示される絶縁層を生成する可能性があるためである。

【0043】

本発明の好ましい態様においては、燃料極は、 NiO または Ni と、イットリウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層 (以下、 NiO/YSZ または Ni/YSZ と示す。) からなる。

【0044】

燃料極の組成を NiO/YSZ または Ni/YSZ とすることで、耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0045】

この理由は、 Ni の回りに YSZ が均一に混合されているので固体酸化物形燃料電池の発電において、 Ni 粒子の凝集を抑制することができるためである。

【0046】

ここで示す NiO は燃料ガス雰囲気下では Ni に還元され、該層は Ni/YSZ となる。

【0047】

本発明の好ましい態様においては、燃料極と電解質膜の間には、 NiO または Ni とスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層 (以下、 NiO/SSZ または Ni/SSZ と示す。) で連通した開気孔を有する燃料側電極反応層が設けられている。

【0048】

本発明によれば、燃料極と電解質膜の間に NiO/SSZ または Ni/SSZ からなる燃料側電極反応層を設けることで、出力性能および耐久性能に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0049】

この理由は、電子導電性の高い Ni と酸素イオン導電性の高い SSZ の混合体で連通した開気孔を有しているので、(3)、(4)式の反応を効率良く進めることができるためである。

【発明の効果】

【0050】

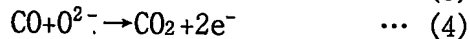
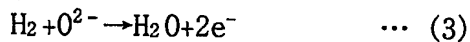
少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体と、該表面に形成された電解質膜と、前記電解質膜表面に燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質膜はスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなる層からなり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が3 μ m以上で、かつ97%径が20 μ m以下であり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面のマンガン成分の含有量が0.3~4重量%とすることで、サーマルサイクルを行っても電位が低下することなく、耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明における固体酸化物形燃料電池について図1を用いて説明する。

図1は、円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質膜3、さらに電解質膜3の上にインターコネクター2と接触しないように燃料極4が形成されている。空気極支持体の内側にAirを流し、外側に燃料ガスを流すとAir中の酸素が空気極と電解質膜の界面で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが電解質膜を通して燃料極に達する。そして、燃料ガスと酸素イオンが反応して水および二酸化炭素になる。これらの反応は(3)、(4)式で示される。燃料極4とインターコネクター2を接続することによって外部へ電気を取り出すことができる。



【0052】

図2は、 $(\text{La}_{1-x}\text{A})_y\text{MnO}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガンナイトからなる空気極支持体1とSSZ/YSZからなる電解質膜3の間に $(\text{La}, \text{A})(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$ (但し、 $\text{A}=\text{Ca}$ または Sr のいずれか)で表されるランタンマンガンナイトとスカンジウムを固溶させたジルコニアが均一に混合された層からなる空気側電極反応層1bを、そして電解質膜3とNiO/YSZからなる燃料極4の間にNiO/SSZからなる燃料側電極反応層4bを設けたタイプについて示した断面図である。空気側電極反応層1bは空気極からの酸素ガスと電子から酸素イオンが生成する(2)式の反応を促進させるために設けられた層であり、この空気側電極反応層1bで生成した酸素イオンが電解質膜3を通して燃料極側に移動する。そして、燃料側電極反応層4bで(3)、(4)式に示す反応が行われ、燃料極4とインターコネクター2を接続することで外部へ電気を取り出すことができる。



【0053】

本発明における電解質膜は、固体酸化物形燃料電池の発電温度で空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において、酸素イオン導電性が高いこと、ガス透過量 $Q \leq 2.8 \times 10^{-9} \text{ ms}^{-1}$ であること、電子導電性がないものであることが好ましい。さらに、サーマルサイクルを行っても電位低下を引き起こさない電解質膜であることがより好ましい。

【0054】

この観点から、電解質膜はスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなる層であることが好ましく、サーマルサイクル性を考慮すると、電解質膜における燃料極側の膜表面の結晶粒径における3%径が3 μ m以上で、かつ97%径が20 μ m以下であり、かつ電解質膜における燃料極側の膜表面のマンガン成分の含有量を0.3~4wt%とする。

【0055】

本発明における電解質膜の材料はスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアであれば良く、SSZ、YSZ、SSZ/YSZのいずれであっても良い。また、空気極側にSSZ、燃料極側にYSZ、空気極側にYSZ、燃料極側にSSZ、さらには、空気極側から燃料極側に向かってSSZ、YSZ、SSZという構成であっても良い。

【0056】

さらに、電解質膜の中でSSZ/YSZの構成比を変えたものであっても良い。例えば、空気極側SSZ/YSZ=3/1, 燃料極側SSZ/YSZ=1/3のパターンや空気極側から燃料極側に向かってSSZ/YSZ=3/1, SSZ/YSZ=1/3, SSZ/YSZ=3/1というパターンでも良い。

【0057】

ここで示すSSZ/YSZ=3/1とは、ジルコニア中に固溶されるスカンジウムとイットリアのモル比を示し、例えば $88\text{mol ZrO}_2-9\text{Sc}_2\text{O}_3-3\text{Y}_2\text{O}_3$ などがこれに該当する。

【0058】

また、本発明における電解質膜においては、耐久性を向上させるために電解質膜の燃料極側表面の平均結晶粒径を適正化したものがより好ましい。平均結晶粒径としては、 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。この理由は、適度なマンガン成分の固溶により焼結性が高く空気極との密着性が向上し、かつアンカー効果によって燃料極との密着性が向上するためである。

【0059】

ここで示す平均結晶粒径とは、前記プラニメトリック法で測定された結晶粒径（3%径～97%径）の50%径に相当する結晶粒径である。

【0060】

本発明におけるSSZには、 CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 および Bi_2O_3 から選ばれる少なくとも一種の酸化物が固溶され、該酸化物が合計5mol%以下固溶されているものが好ましい。また、 Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , EY_2O_3 , TM_2O_3 , Pr_2O_3 , La_2O_3 など他の希土類酸化物を固溶させたものであっても良い。

【0061】

本発明におけるSSZ/YSZからなる層において、酸素イオン導電性向上のために CeO_2 以外に Sm_2O_3 , Gd_2O_3 などを固溶させたものであっても良い。固溶量としては5mol%以下が好ましい。 Sm_2O_3 , Gd_2O_3 を単独で固溶させたものでも良いし、 Sm_2O_3 と Gd_2O_3 の2種類を固溶させるなど複数の酸化物を固溶させたものであっても良い。さらに、 Sm_2O_3 を固溶させた CeO_2 とSSZ/YSZの混合材料でも良い。混合材料における Sm_2O_3 を固溶させた CeO_2 の割合は5mol%以下が好ましい。

【0062】

また、低温焼結を可能にするために Bi_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 などを添加させても良い。

【0063】

本発明におけるスカンジウム、イットリアのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアの原料粉末としては、ガス透過性が無く、適正な膜の結晶粒径を形成できるものであればよく特に限定はない。BET値が $0.5\sim 20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ で、粒度分布として3%径が $0.1\mu\text{m}$ 以上、97%径が $2\mu\text{m}$ 以下で、および平均粒子径が $0.3\sim 1\mu\text{m}$ 程度に制御した原料粉末であるとより好ましい。

【0064】

ここで示すBET値とは、島津製作所製の流動式比表面積測定装置フローソープII2300形を用いて測定して得られた値である。また、粒度分布は島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られた値である。さらに、平均粒子径とは、島津製作所製のレーザ回折式粒度分布測定装置SALD-2000を用いて測定して得られるメデียน径(50%径)の値である。

【0065】

本発明における電解質膜の作製法については特に限定はないが量産性に優れ、低コストであるという観点からスラリーコート法、スクリーン印刷法、シート接着法が好ましい。

【0066】

本発明における電解質膜原料の作製法についてはイットリアおよび/またはスカンジウムの固溶を均一にできる方法であれば良く特に限定はない。共沈法が一般的である。

【0067】

本発明における空気極は固体酸化物形燃料電池の空気雰囲気下において電子導電性が高

く、酸素ガス透過性が高く、(2)式の反応が効率よく行えるものであることが好ましい。この観点から好ましい材料として少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物を挙げることができる。

【0068】

(2)式の反応を効率よく行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは空気極と電解質膜の間に空気側電極反応層を介在させることが好ましい。

【0069】

本発明における空気側電極反応層は、(2)式の反応を効率良く行い、出力性能を向上させるために設けられた層であるので酸素イオン導電性が高いことが好ましい。また、空気側電極反応層にさらに電子導電性を有すると(2)式の反応をより促進させることができることからより好ましい。さらに、電解質膜材料との熱膨張係数が近く、電解質膜および空気極との反応性が低く、密着性が良好である材料であることが好ましい。上記観点から好ましい材料として LaAMnO_3 ($A=\text{Ca}$ または Sr のいずれか)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層などが挙げられる。

【0070】

本発明において、空気側電極反応層の LaAMnO_3 ($A=\text{Ca}$ または Sr のいずれか)で表されるランタンマンガナイトとSSZが均一に混合された層における LaAMnO_3 ($A=\text{Ca}$ または Sr のいずれか)の組成としては、 700°C 以上における電子導電性、材料の安定性等から、 $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ と表記した場合、 x, y の値は $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$ の範囲が好ましい。

【0071】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するため、 $y < 0.97$ では反応性が高くなり電極反応層の活性を低下させるため、 $y > 1$ ではジルコニアと反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で示される絶縁層を生成するためにセルの出力性能を低下させるためである。

【0072】

空気側電極反応層におけるランタンマンガナイトには、 Sr または Ca に加えて、 Ce 、 Sm 、 Gd 、 Pr 、 Nd 、 Co 、 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ni 等を固溶させたものであっても良い。特に、 Ni を固溶させた $(\text{La}_A)(\text{Mn}_N\text{Ni})\text{O}_3$ で表される組成のものは $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で表されるランタンジルコネートと呼ばれる絶縁層の生成を抑制させることができるので好ましい。

【0073】

本発明における空気側電極反応層のSSZには、さらに CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Bi_2O_3 等が5mol%以下程度固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると、酸素イオン導電性の向上および/または焼結性の向上が期待できるので含んでいる方が好ましい。

【0074】

本発明における空気側電極反応層のSSZにおけるスカンジウムの固溶量は3~12mol%が好ましい。この理由はこの範囲の組成のものが酸素イオン導電性が高いためである。酸素イオン導電性が高いという観点から8~12 mol%がより好ましい。

【0075】

本発明における空気側電極反応層は、ランタンマンガナイトとSSZと一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ (但し、 $B=\text{Sm}$ 、 Gd 、 Y のいずれか一種、 $0.05 \leq x \leq 0.15$)で表されるセリウム酸化物が均一に混合された層で連通した開気孔を有するものであっても良い。この理由は、上記セリウム酸化物が混合されたものの方が空気極と電解質膜との反応を抑制する効果が大きいためである。セリウム酸化物の混合量としては、全体に対し3~30wt%程度が好ましい。この理由は、3wt%より少ないと、反応を抑制する効果が現れないため、一方、30wt%より多いと焼結性が低下し空気極と電解質膜の密着性が低下するためである。

【0076】

本発明における空気極の組成としては $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_y\text{MnO}_3$ (但し、 $A=\text{Ca}$ または Sr のいずれか、 $0.15 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.97 \leq y \leq 1$)で表されるランタンマンガナイトが好ましい。

【0077】

この理由は、 $x < 0.15$ 、 $x > 0.3$ の範囲では電子導電性が低下するため、 $y < 0.97$ では反

応性が高くなり電極反応層の活性を低下させるため、 $y > 1$ ではジルコニアと反応して $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で示される絶縁層を生成するためにセルの出力性能を低下させるためである。

【0078】

空気極におけるランタンマンガンナイトには、SrまたはCa以外に、Ce, Sm, Gd, Pr, Nd, Co, Al, Fe, Cr, Ni等を固溶させたものであっても良い。

【0079】

本発明における空気極原料の作製法については特に限定はない。粉末混合法、共沈法、噴霧熱分解法、ゾルゲル法などが挙げられる。

【0080】

本発明における燃料極は固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、燃料ガス透過性が高く、(3), (4)式の反応を効率良く行えるものであることが好ましい。この観点からは好ましい材料としてはNiO/YSZ等を挙げることができる。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/YSZとなる。

【0081】

(3), (4)式の反応を効率良く行うことができ、出力性能を向上させるという観点からは電解質膜と燃料極の間に燃料側電極反応層を設けることが好ましい。

【0082】

本発明における燃料側電極反応層としては電子導電性と酸素イオン導電性の両方の特性に優れるNiO/SSZまたはNi/SSZが好ましい。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZとなる。また、NiO/SSZの比率は重量比で10/90~50/50が好ましい。この理由は、10/90未満では電子導電性が低すぎるため、一方50/50より大きいと酸素イオン導電性が低すぎるためである。

【0083】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZのスカンジアの固溶量としては、3~12mol%が好ましい。この理由は、この範囲であれば酸素イオン導電性が高く(3), (4)の反応を促進させることができるためである。

【0084】

本発明のNiO/SSZまたはNi/SSZにおけるSSZにはさらに CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Bi_2O_3 等が5mol%以下固溶されていても良い。また、2種以上固溶させたものであっても良い。これらの材料が固溶されると燃料ガス雰囲気下で酸素イオン導電性の向上だけでなく電子導電性の向上も期待できるので含んでいる方が好ましい。

【0085】

燃料ガス雰囲気下で、酸素イオン導電性が高く、電子導電性が高いという観点からNiOとSSZとセリウム酸化物が所定の重量比で均一に混合された層（以下、NiO/SSZ/セリウム酸化物と示す。）であっても良い。NiOは固体酸化物形燃料電池の燃料ガス雰囲気下で還元されてNiとなり、該層はNi/SSZ/セリウム酸化物となる。

【0086】

ここで示すセリウム酸化物とは、セリウムが含まれた酸化物であれば良く特に限定はない。一般式 $(\text{CeO}_2)_{1-2x}(\text{B}_2\text{O}_3)_x$ （但し、 $\text{B}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ のいずれか一種、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ ）で表されるものが酸素イオン導電性が高く、好ましい。

【0087】

本発明における燃料極はIR損を低くするために電子導電性が高いものであることが好ましい。この観点からNiO/YSZの比率は重量比で50/50~90/10が好ましい。この理由は、50/50未満では電子導電性が低いと、一方90/10より大きいとNi粒子の凝集によって耐久性が低下するためである。

【0088】

本発明における燃料極の組成については、NiO/YSZ以外の組成としてNiO/SSZ、NiO/カルシウムを固溶させたジルコニア（以下、NiO/CSZと示す）を挙げることができる。SSZよりYSZの方が安価であることからYSZの方が好ましいが、CSZはYSZよりさらに安価であることからコストの観点からはNiO/CSZが最も好ましい。なお、NiO/CSZにおいても固体酸化物形燃

料電池の燃料ガス雰囲気下においてはNi/CSZとなる。

【0089】

本発明における燃料極原料の合成法については、NiO/SSZおよびNiO/YSZなどの燃料極材料が均一に混合されていれば良く特に限定はない。共沈法、スプレードライ法などが挙げられる。

【0090】

本発明におけるインターコネクターは、固体酸化物形燃料電池の発電温度の空気雰囲気および燃料ガス雰囲気において電子導電性が高い、ガス透過性がない、酸化還元雰囲気に対して安定であるものが好ましい。この観点からランタンクロマイトが最も好ましい。

【0091】

ランタンクロマイトは、難焼結性であるため固体酸化物形燃料電池の焼成温度(1500℃以下)でガス透過性の無いインターコネクターを作製することが難しい。焼結性を向上させるためにCa, Sr, Mgを固溶させて用いていることが好ましい。焼結性が最も高く、固体酸化物形燃料電池の電解質膜等の他の電極を焼結させる時の温度と同程度の温度で、ガス透過性の無い膜を作製できるという点からCaを固溶させたものが最も好ましい。

【0092】

インターコネクターに用いられるCaを固溶させたランタンクロマイトの固溶量については、特に限定はない。Ca固溶量が多いほど電子導電性が高くなるが、材料の安定性が低下することからCaの固溶量としては10~40mol%程度が好ましい。

【0093】

本発明における固体酸化物形燃料電池の形状については特に限定はないが、円筒型であることが好ましい。

【0094】

本発明における固体酸化物形燃料電池はマイクロチューブのタイプ(外径10mm以下より好ましくは5mm以下)にも適応可能である。

【実施例】

【0095】

(実施例1): 電解質膜がSSZからなる層の場合

(実施例1-1)

図1に示す円筒型固体酸化物形燃料電池を用いた。すなわち、円筒状の空気極支持体1上に帯状のインターコネクター2、電解質膜3、さらに電解質膜の上にインターコネクターと接触しないように燃料極4から構成されたもので、図2に示すように空気極と電解質膜の間には空気側電極反応層1bが設けられ、燃料極と電解質膜の間には燃料側電極反応層4bを設けたタイプのものを用いた。

【0096】

(1) 空気極支持体の作製

空気極の組成は、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 組成で表されるSrを固溶させたランタンマンガナイトで、共沈法で作製後熱処理して空気電極原料粉末を得た。平均粒子径は、 $30\mu\text{m}$ であった。押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。さらに、 1500°C で焼成を行い、空気極支持体とした。

【0097】

(2) 空気側電極反応層の作製

空気側電極反応層の組成としては、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3 / 90\text{ mol}\% \text{ZrO}_2 - 10\text{ mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3 = 50/50$ を用いた。La, Sr, Mn, Ni, ZrおよびScの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は $2\mu\text{m}$ であった。該空気側電極反応層粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエタレンアルキルソルホン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。前記スラリーを、空気極支持体(外径15mm、肉厚1.5mm、有効長400mm)

上にスラリーコート法で成膜した後に1400℃で焼結させた。厚さは20 μ mであった。

【0098】

(3) 電解質膜のスラリー作製:

電解質膜の組成は、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃で、Zr, Scの各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した原料粉末を得た。平均粒子径は0.5 μ mであった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリー粘度は140mPasであった。

【0099】

(4) 電解質膜の作製

調整したスラリーを空気側電極反応層上に、スラリーコート法で成膜し、1400℃で焼成した。得られた電解質の厚さは、30 μ mであった。なお、後工程でインターコネクタを成膜する部分についてはマスキングを施し、膜が塗布されないようにしておいた。

【0100】

(5) 燃料側電極反応層のスラリー作製

燃料側電極反応層は、NiO/90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃とし、Ni, ZrおよびSc各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに、熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。燃料側電極反応層の組成は、NiO/90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃=20/80と、50/50の2種類を作製し、平均粒子径はいずれも0.5 μ mであった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)10重量部、分散剤(ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は70mPasであった。

【0101】

(6) 燃料極のスラリー作製:

燃料極は、組成をNiO/90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃=70/30とし、Ni, ZrおよびY各々の硝酸塩水溶液を用いて、前記組成になるように調合した後、シュウ酸による共沈を行った。さらに熱処理を施し、粒径を制御した後原料を得た。平均粒径は2 μ mであった。該粉末100重量部と有機溶媒(エタノール)500重量部、バインダー(エチルセルロース)20重量部、分散剤(ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル)5重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部、可塑剤(DBP)5重量部を混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は250mPasであった。

【0102】

(7) 燃料極の作製

燃料極の面積が150 cm²になるように電池へマスキングをし、前記燃料側電極反応層をまずスラリーコート法により電解質上へNiO/90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃(平均粒子径)=20/80(0.5 μ m)、50/50(0.5 μ m)の順に成膜した。膜厚(焼成後)は10 μ mとした。この上に、燃料極をスラリーコート法により成膜した。膜厚(焼成後)は90 μ mとした。さらに、1400℃で焼成した。

【0103】

(8) インターコネクタの作製:

インターコネクタの組成をLa_{0.80}Ca_{0.20}CrO₃、で表されるCaを固溶させたランタンクロマイトとした。原料粉末を噴霧熱分解法で作製後、熱処理を施して得た。得られた粉末の平均粒子径は1 μ mであった。該粉末40重量部を溶媒(エタノール)100重量部、バインダー(エチルセルロース)2重量部、分散剤(ポリオキシエタレンアルキルリン酸エステル)1重量部、消泡剤(ソルビタンセスキオレート)1重量部とを混合した後、十分攪拌してスラリーを調整した。このスラリーの粘度は100mPasであった。スラリーコート法によりインターコネクタを成膜し、1400℃で焼成した。焼成後の厚みは40 μ mであった。

【0104】

(9) ガス漏れ試験

発電試験前に空気極支持体内部に窒素ガスを流し、空気極内部から 0.1 MPa の圧力を加え、電解質膜を透過するガス透過量を測定した。これにより電解質膜がガス透過性の無い膜であるかを評価した。

【0105】

(10) 電解質膜表面の結晶粒径測定

前記方法で作製した電池の電解質膜の膜表面を日立製作所(株)製 S-4100 を用いて SEM 観察し、電解質膜の燃料極側表面を 300 倍の倍率で撮影した。さらに、撮影した写真でプラニメトリック法で粒子の粒度分布を算出した。また、平均結晶粒径についても測定した。

【0106】

(11) 電解質膜表面の組成分析

電解質膜の燃料極側表面のマンガン成分の含有量については、島津製作所製の島津電子線マイクロアナライザー E P M A - 8 7 0 5 を用いて測定した。測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧: 15 kV

照射電流量: 50 nA

分光結晶: LiF

分析線: Mn K α 線 (2.103 Å)

【0107】

(12) 発電試験

得られた電池(燃料極有効面積: 150 cm²)を用いて発電試験を行い、この条件下で 1000 時間保持した。室温まで下げた後、再度 800℃ まで昇温し同様の条件で 500 時間保持した。再度室温まで下げた後、800℃ まで昇温し同様の条件で 500 時間保持した。このようにヒートサイクルを 2 回含む合計 2000 時間の耐久試験を実施した。

このときの運転条件は以下であった。

燃料: (H₂+11% H₂O): N₂ = 1:2

酸化剤: Air

発電温度: 800℃

電流密度: 0.3 A cm⁻²

【0108】

(実施例 1-2)

電解質膜の焼成温度が 1360℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0109】

(実施例 1-3)

電解質膜の焼成温度が 1380℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0110】

(実施例 1-4)

電解質膜の焼成温度が 1420℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0111】

(実施例 1-5)

電解質膜の焼成温度が 1440℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0112】

(比較例 1-1)

電解質膜の焼成温度が 1340℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0113】

(比較例 1-2)

電解質膜の焼成温度が 1460℃ であること以外は実施例 1 と同様とした。

【0114】

(実施例 2) 電解質膜が YSZ からなる層の場合

(実施例 2-1)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 1 5】

(実施例 2-2)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1350℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 1 6】

(実施例 2-3)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1380℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 1 7】

(実施例 2-4)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1410℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 1 8】

(実施例 2-5)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1420℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 1 9】

(比較例 2-1)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1330℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 2 0】

(比較例 2-2)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1440℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

ること以外は比較例 2-2 と同様にした。

【0 1 2 1】

(実施例 3) 電解質膜が SSZ/YSZ からなる層の場合

(実施例 3-1)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Y_2O_3 であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 2 2】

(実施例 3-2)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1350℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 2 3】

(実施例 3-3)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1380℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 2 4】

(実施例 3-4)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1420℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0 1 2 5】

(実施例 3-5)

電解質膜の組成が、90 mol% ZrO_2 -5mol% Sc_2O_3 -5mol% Y_2O_3 であり、電解質膜の焼成温度が 1430℃ であること以外は実施例 1-1 と同様にした。

【0126】

(比較例3-1)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、電解質膜の焼成温度が1330℃であること以外は実施例1-1と同様にした。

【0127】

(比較例3-2)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、電解質膜の焼成温度が1440℃であること以外は実施例1-1と同様にした。

【0128】

【表1】

	3%径 (μ m)	97%径 (μ m)	平均結晶粒径 (μ m)	Mn 量 (wt%)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}$ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)
実施例 1-1	3	8	5	0.9	3.5
実施例 1-2	3	5	4	0.3	25.5
実施例 1-3	3	7	4.5	0.6	12.7
実施例 1-4	3	12	7.5	1.5	3.0
実施例 1-5	4	20	12	2.9	3.7
比較例 1-1	1	4	2	0.1	320
比較例 1-2	5	26	15	4.3	5.5

【0129】

【表2】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 1-1	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 1-2	0.65	0.65	0.65	0.65
実施例 1-3	0.66	0.66	0.66	0.66
実施例 1-4	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 1-5	0.66	0.66	0.66	0.66
比較例 1-1	0.45	0.44	0.43	0.42
比較例 1-2	0.64	0.64	0.63	0.62

【0130】

【表3】

	3%径 (μ m)	97%径 (μ m)	平均結晶粒径 (μ m)	Mn 量 (wt%)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}$ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)
実施例 2-1	3	13	7	1.3	1.5
実施例 2-2	3	5	4	0.5	3.1
実施例 2-3	3	8	5	0.9	2.2
実施例 2-4	4	16	9	2.5	0.8
実施例 2-5	5	20	12	4.0	0.9
比較例 2-1	2	4	2.5	0.2	175
比較例 2-2	5	28	17	5.0	1.1

【0131】

【表 4】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 2-1	0.58	0.58	0.58	0.58
実施例 2-2	0.57	0.57	0.57	0.57
実施例 2-3	0.58	0.58	0.58	0.58
実施例 2-4	0.58	0.58	0.58	0.58
実施例 2-5	0.57	0.57	0.57	0.57
比較例 2-1	0.42	0.41	0.40	0.39
比較例 2-2	0.56	0.56	0.55	0.54

【0132】

【表 5】

	3%径 (μm)	97%径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Mn 量 (wt%)	ガス透過量 ($\times 10^{10} \text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
実施例 3-1	3	12	6	1.1	0.7
実施例 3-2	3	6	3.5	0.5	20
実施例 3-3	3	8	4.7	0.9	3.5
実施例 3-4	3	16	9	2.5	0.7
実施例 3-5	4	20	11	3.7	0.6
比較例 3-1	2	4	2.3	0.2	280
比較例 3-2	4	28	14	4.5	1.1

【0133】

【表 6】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 3-1	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 3-2	0.66	0.66	0.66	0.66
実施例 3-3	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 3-4	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 3-5	0.67	0.67	0.67	0.67
比較例 3-1	0.46	0.45	0.44	0.43
比較例 3-2	0.66	0.66	0.65	0.64

【0134】

表1、3、5は電解質膜がSSZからなる層、YSZからなる層、SSZ/YSZからなる層の場合の燃料極側の膜の粒子の粒度分布、Mn量および電解質膜のガス透過量を示し、表2、4、6に、耐久試験結果を示す。SSZからなる層、YSZからなる層、SSZ/YSZからなる層の場合のいずれにおいても膜の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上であり、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であるものはサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下が認められないが、比較例1のように3%径が $3\mu\text{m}$ 未満であったり、比較例2のように97%径が $20\mu\text{m}$ より大きいとサーマルサイクルを行うことで電位低下が生じる。また、マンガン量については、0.3~4wt%の範囲内であるとサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下が認められないが、この範囲外ではサーマルサイクルを行うことで電位低下が生じることがわかった。以上の結果から、電解質膜がスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させ

たジルコニアからなる層からなり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面の結晶粒径における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、マンガン成分の含有量が0.3~4wt%であると耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができ、そのことを確認することができた。

【0135】

(実施例4) 空気極側にSSZからなる層、燃料極側にYSZからなる層の場合

(実施例4-1)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1400℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0136】

(実施例4-2)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1350℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0137】

(実施例4-3)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1380℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0138】

(実施例4-4)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1415℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0139】

(実施例4-5)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1425℃で焼結させた。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0140】

(比較例4-1)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1330℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0141】

(比較例4-2)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1440℃で焼結させた。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (SSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、YSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0142】

【表 7】

	3%径 (μm)	97%径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Mn 量 (wt%)	ガス透過量 ($\times 10^{-10}\text{ms}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)
実施例 4-1	3	12	7	1.2	0.6
実施例 4-2	3	6	4	0.3	13
実施例 4-3	3	9	5	0.9	2.7
実施例 4-4	4	16	9	2.6	0.6
実施例 4-5	4	20	11	4.0	0.7
比較例 4-1	2	3	2.3	0.2	140
比較例 4-2	5	28	15	4.7	1.1

【0143】

【表 8】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 4-1	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 4-2	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 4-3	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 4-4	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 4-5	0.67	0.67	0.67	0.67
比較例 4-1	0.46	0.45	0.44	0.43
比較例 4-2	0.66	0.66	0.65	0.64

【0144】

表7は電解質膜が空気極側にSSZからなる層、燃料極側にYSZからなる層の場合の燃料極側膜の粒子の粒度分布における3%径と97%径、Mn量および電解質膜のガス透過量を示し、表8に、耐久試験結果を示す。実施例においてはサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下しないが、比較例では電位低下が見られている。以上の結果から、電解質膜が空気極側にSSZからなる層、燃料極側にYSZからなる層の場合においても燃料極側の膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、マンガン成分の含有量が0.3~4wt%であると耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができることを確認することができた。

【0145】

(実施例5) 空気極側にSSZからなる層、燃料極側にYSZからなる層の場合

(実施例5-1)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、 1400°C で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (YSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、SSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0146】

(実施例5-2)

空気側電極反応層上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Y_2O_3 であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol% ZrO_2 -10mol% Sc_2O_3 であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、 1350°C で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、 $30\mu\text{m}$ (YSZからなる層： $15\mu\text{m}$ 、SSZからなる層： $15\mu\text{m}$)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0147】

(実施例5-3)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1380℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm (YSZからなる層:15μm、SSZからなる層:15μm)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0148】

(実施例5-4)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1420℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm (YSZからなる層:15μm、SSZからなる層:15μm)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0149】

(実施例5-5)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1430℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm (YSZからなる層:15μm、SSZからなる層:15μm)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0150】

(比較例5-1)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1330℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm (YSZからなる層:15μm、SSZからなる層:15μm)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0151】

(比較例5-2)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1450℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm (YSZからなる層:15μm、SSZからなる層:15μm)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0152】

【表9】

	3%径 (μm)	97%径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Mn 量 (wt.%)	ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)
実施例 5-1	3	10	6	1.0	1.7
実施例 5-2	3	6	4	0.3	13
実施例 5-3	3	8	5	0.7	5.5
実施例 5-4	3	15	9	2.1	1.3
実施例 5-5	4	20	11	4.0	1.5
比較例 5-1	1	3	2	0.2	260
比較例 5-2	4	27	15	4.6	1.6

【0153】

【表10】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 5-1	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 5-2	0.66	0.66	0.66	0.66
実施例 5-3	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 5-4	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 5-5	0.66	0.66	0.66	0.66
比較例 5-1	0.45	0.44	0.43	0.42
比較例 5-2	0.65	0.65	0.64	0.63

【0154】

表9は電解質膜が空気極側にYSZからなる層、燃料極側にSSZからなる層の場合の燃料極側膜の粒子の粒度分布、Mn量および電解質膜のガス透過量を示し、表10に、耐久試験結果を示す。実施例においてはサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下しないが、比較例では電位低下が見られている。以上の結果から、電解質膜が空気極側にYSZからなる層、燃料極側にSSZからなる層の場合においても燃料極側膜表面の粒子の粒度分布における3%径が3 μ m以上で、かつ97%径が20 μ m以下であり、マンガン成分の含有量が0.3~4wt%であると耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池を提供することができ、ことを確認することができた。

【0155】

(実施例6) 空気極と燃料極側にSSZからなる層、SSZからなる層の間にYSZからなる層の場合(実施例6-1)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1400℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30 μ m(空気側のSSZからなる層:10 μ m、YSZからなる層:10 μ m、燃料極側SSZからなる層:10 μ m)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0156】

(実施例6-2)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1360℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30 μ m(空気側のSSZからなる層:10 μ m、YSZからなる層:10 μ m、燃料極側SSZからなる層:10 μ m)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0157】

(実施例6-3)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1380℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30 μ m(空気側のSSZからなる層:10 μ m、YSZからなる層:10 μ m、燃料極側SSZからなる層:10 μ m)であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0158】

(実施例6-4)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコ

ート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1420℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm（空気側のSSZからなる層：10μm、YSZからなる層：10μm、燃料極側SSZからなる層：10μm）であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0159】

(実施例6-5)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1440℃で焼成した。得られた電解質膜の厚さは、30μm（空気側のSSZからなる層：10μm、YSZからなる層：10μm、燃料極側SSZからなる層：10μm）であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0160】

(比較例6-1)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1400℃で焼結させた。得られた電解質膜の厚さは、30μm（空気側のSSZからなる層：10μm、YSZからなる層：10μm、燃料極側SSZからなる層：10μm）であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0161】

(比較例6-2)

空気側電極反応層上に、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。この上に90 mol%ZrO₂-10mol%Y₂O₃であるYSZからなる層をスラリーコート法で成膜した。さらに、90 mol%ZrO₂-10mol%Sc₂O₃であるSSZからなる層をスラリーコート法で成膜した後、1400℃で焼結させた。得られた電解質膜の厚さは、30μm（空気側のSSZからなる層：10μm、YSZからなる層：10μm、燃料極側SSZからなる層：10μm）であった。それ以外は実施例1-1と同様とした。

【0162】

【表11】

	3%径 (μm)	97%径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Mn 量 (wt%)	ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)
実施例 6-1	3	8	5	0.9	1.1
実施例 6-2	3	5	4	0.3	10.3
実施例 6-3	3	6	4	0.6	2.7
実施例 6-4	3	14	8	1.8	0.9
実施例 6-5	3	20	11	3.6	0.9
比較例 6-1	2	4	2.3	0.2	130
比較例 6-2	4	27	15	4.4	1.0

【0163】

【表 12】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 6-1	0.69	0.69	0.69	0.69
実施例 6-2	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 6-3	0.68	0.68	0.68	0.68
実施例 6-4	0.69	0.69	0.69	0.69
実施例 6-5	0.68	0.68	0.68	0.68
比較例 6-1	0.48	0.47	0.46	0.45
比較例 6-2	0.67	0.67	0.66	0.65

【0164】

表11は電解質膜が空気極と燃料極側にSSZからなる層、SSZからなる層の間にYSZからなる層の場合における燃料極側膜の粒子の粒度分布、Mn量および電解質膜のガス透過量を示し、表12に、耐久試験結果を示す。実施例においてはサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下しないが、比較例では電位低下が見られている。以上の結果から、電解質膜が空気極側にYSZからなる層、燃料極側にSSZからなる層の場合においても燃料極側膜表面の粒子の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、マンガン成分の含有量が0.3~4wt%であると耐久性に優れた固体酸化物形燃料電池を提供することができることを確認することができた。

【0165】

表1~12から燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量が0.9~2.5wt%であるといずれの条件においても他の実施例よりも電位が高くなっていることがわかる。以上の結果から、出力性能に優れ、かつ耐久性能に優れるという観点から、燃料極側表面におけるマンガン成分の含有量が0.9~2.5wt%であることがより好ましいことを確認することができた。

【0166】

(実施例7)電解質膜の膜厚について

(実施例7-1)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $8\mu\text{m}$ で、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0167】

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $10\mu\text{m}$ で、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0168】

(実施例7-3)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $15\mu\text{m}$ で、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0169】

(実施例7-4)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $30\mu\text{m}$ で、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0170】

(実施例7-5)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $50\mu\text{m}$ で、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0171】

(実施例7-6)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが $80\mu\text{m}$ で、142

0℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0172】

(実施例7-7)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが100μmで、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0173】

(実施例7-8)

電解質膜の組成が、90 mol%ZrO₂-5mol%Sc₂O₃-5mol%Y₂O₃であり、厚みが120μmで、1420℃で焼結させたこと以外は実施例1-1と同様にした。

【0174】

【表13】

	3%径 (μm)	97%径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Mn量 (wt%)	ガス透過量 (×10 ⁻¹⁰ ms ⁻¹ Pa ⁻¹)
実施例 7-1	5	8	7	4.0	28
実施例 7-2	5	10	8	3.8	20
実施例 7-3	5	13	9	3.4	7.5
実施例 7-4	3	16	9	2.5	0.7
実施例 7-5	3	11	6	1.5	0.6
実施例 7-6	3	8	5	1.0	0.5
実施例 7-7	3	5	4	0.6	0.4
実施例 7-8	3	4	3.3	0.3	0.3

【0175】

【表14】

	初期電位 (V)	1000 時間後 (V)	1500 時間後 (V)	2000 時間後 (V)
実施例 7-1	0.61	0.61	0.61	0.61
実施例 7-2	0.64	0.64	0.64	0.64
実施例 7-3	0.66	0.66	0.66	0.66
実施例 7-4	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 7-5	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 7-6	0.67	0.67	0.67	0.67
実施例 7-7	0.66	0.66	0.66	0.66
実施例 7-8	0.63	0.63	0.63	0.63

【0176】

表13は電解質膜の厚みを変えた場合の燃料極側の膜の結晶粒径、Mn量および電解質膜のガス透過量を示し、表14に、耐久試験結果を示す。耐久試験結果においては、いずれもサーマルサイクルを含む耐久試験を行っても電位低下が見られないことがわかった。実施例7-1, 7-8については、発電性能が低くなる傾向が見られることから、発電性能も考慮すると電解質膜の厚みは10~100μmの範囲がより好ましいことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0177】

【図1】円筒タイプの固体酸化物形燃料電池の断面を示す図である。

【図2】図1に示す固体酸化物形燃料電池の空気極、電解質膜および燃料極構成について好ましい構成を示した断面図である。

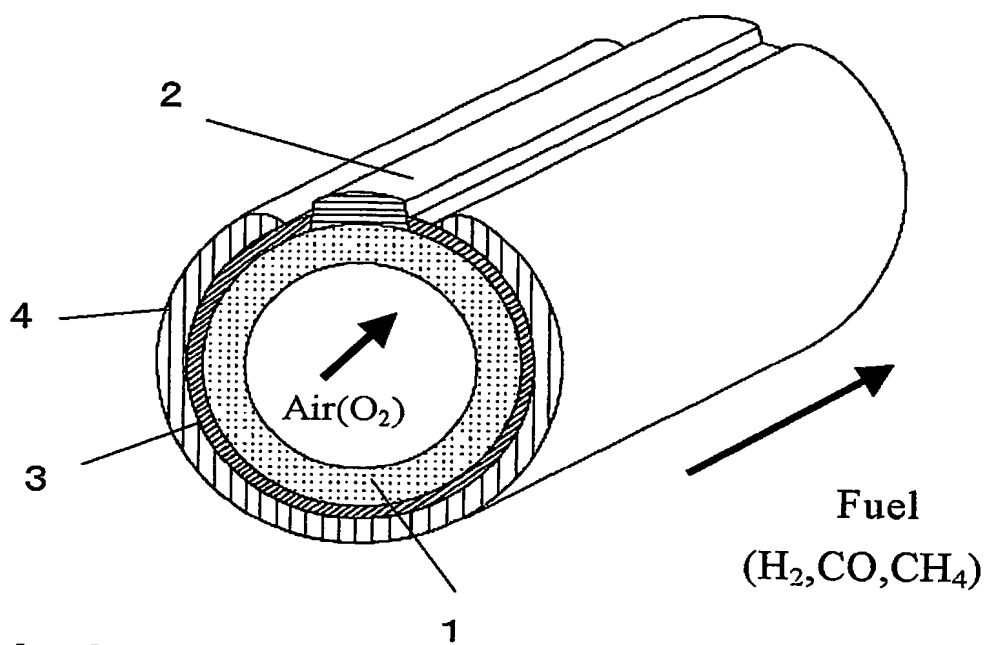
【符号の説明】

【0178】

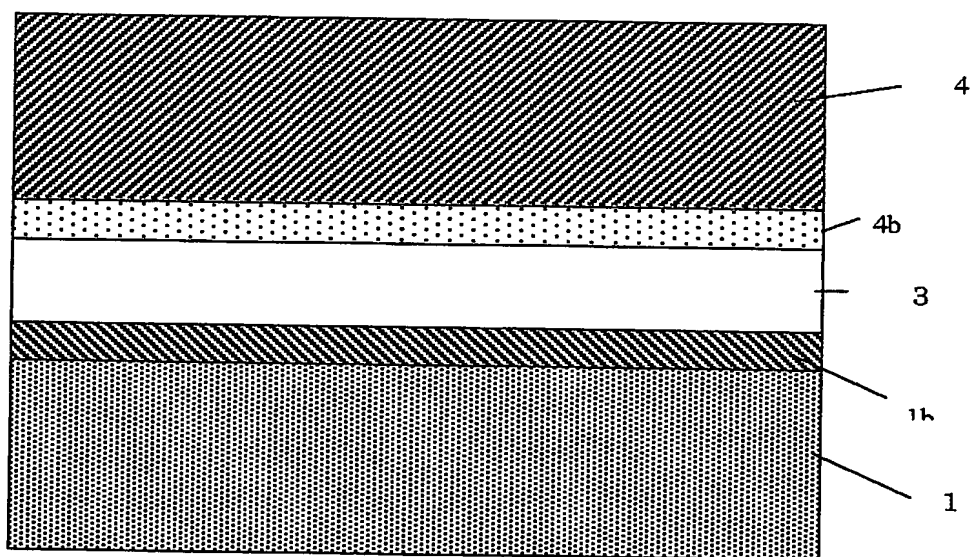
- 1：空気極支持体
- 2：インターコネクター
- 3：電解質膜
- 4：燃料極
- 1b：空気側電極反応層
- 4b：燃料側電極反応層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体を備えた固体酸化物形燃料電池において、耐久性能に優れる固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 少なくともランタンおよびマンガンを含んだペロブスカイト酸化物からなる空気極の支持体と、該表面に形成された電解質膜と、前記電解質膜表面に燃料極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記電解質膜はスカンジウム、イットリウムのいずれか1種以上を固溶させたジルコニアからなる層からなり、前記電解質膜における燃料極側の膜表面の粒度分布における3%径が $3\mu\text{m}$ 以上で、かつ97%径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、前記電解質膜における燃料極側のマンガン成分の含有量が0.3～4重量%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2003-288039

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000010087]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

氏 名

東陶機器株式会社